



**РУСАЛ**  
ИТЦ

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ОБЪЕДИНЕННАЯ КОМПАНИЯ РУСАЛ  
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»**

Адрес: 660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д. 37, строение 1

Утверждаю:



Генеральный директор  
ООО «РУСАЛ ИТЦ»

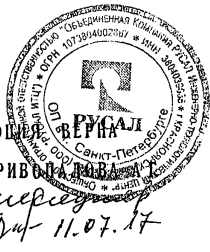
Д.Н. Макаров

11 декабря 2016г.

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫБРОСЫ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ**

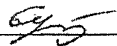
**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
ХЛОРА В ГАЗАХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ИЗА  
(фотометрический метод)**

МИ ПрВ-2016/5



КОШЕЕ  
КРИВОП  
11.07.17

Директор департамента экологии ОП  
ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге

 В.С. Буркат

Санкт-Петербург,  
Красноярск  
2016

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА Департаментом экологии общества с ограниченной ответственностью «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ», адрес: 199106, г. Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., 86.

2 ВЗАМЕН МВИ № ПрВ 2000/8 «Методика выполнения измерений массовой концентрации хлора в воздухе в промышленных выбросах фотометрическим методом» (свидетельство об аттестации МВИ № 2420/51 - 2001 от 21.03.2001 г., выдано «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).

3 АТТЕСТОВАНА Федеральным Государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева" (аттестат аккредитации № RA.RU.310494), адрес: 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 823/242-(RA.RU.310494)-2016 от «23» декабря 2016 г.

Регистрационный код методики измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений \_\_\_\_\_

## 1 Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации хлора в пробах промышленных выбросов фотометрическим методом.

1.2 Методика предназначена для контроля промышленных выбросов в атмосферу.

1.3 Диапазон измерений массовой концентрации хлора и относительная расширенная неопределенность измерений приведены в таблице 1.

1.4 Настоящая методика не распространяется на промышленные выбросы, содержащие другие галогены (бром, йод, фтор) и окислители: озон, диоксид азота.

## 2 Нормативные ссылки

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.018-93 ССБТ Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики выполнения измерений.

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

ГОСТ 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ 7328-82 Гири. Общие технические условия.

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напорометры, тягомеры и тягонапорометры. Общие технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 3399-76 Трубки медицинские резиновые. Технические условия.

ГОСТ 4220-75 Калий двухромово-кислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификационный технический. Технические условия.

СП 2528-82 Санитарные правила для предприятий цветной металлургии.

ГОСТ 17.2.4.06-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.4.07-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.3.02-78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

## 3 Термины и определения

Термины и определения, используемые в настоящей методике, соответствуют приведенным в ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р 52361.

#### 4 Показатели точности измерений

4.1 Диапазон измерений массовой концентрации компонента и относительная расширенная неопределенность приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации хлора, С, мг/м <sup>3</sup>	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2 U <sup>0</sup> , %
От 0,2 до 25 включ.	25

##### Примечания

1 Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2.<sup>1</sup> соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ( $\pm\delta$ , %), при доверительной вероятности P = 0,95.

2 Массовая концентрация хлора приведена к нормальным условиям: T<sub>0</sub>=273 К, P<sub>0</sub>=760 мм рт.ст. и сухой газ.

3 Результат измерений (С, мг/м<sup>3</sup>) формируется на основе анализа одной отобранной пробы.

4.2 Метрологические характеристики методики соответствуют обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

#### 5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам

##### 5.1 Средства измерений

5.1.1 Спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны от 575 до 590 нм, например, Unicо 2800 (номер в госреестре 54737-13), допустимая погрешность установки длины волны  $\pm 1,0$  нм.

5.1.2 Весы лабораторные общего назначения с пределами допускаемой погрешности не более  $\pm 1,0$  мг по ГОСТ Р 53228, например, Ohaus Discovery DV 215CD (номер в госреестре 49793-12).

5.1.3 Гири по ГОСТ 7328.

5.1.4 Вакуумметр пружинный типа ВП2-У (номер в госреестре 10135-05) по ГОСТ 2405, диапазон от -1 до 0 кгс/см<sup>2</sup>, класс точности 1,5.

5.1.5 Термометр контактный цифровой типа ТК-5.11 (номер в госреестре 17192-05), диапазон измерений от -40 °С до 100 °С, с пределами допускаемой погрешности  $\pm 0,5$  °С, диапазон измерений свыше 100 °С, пределы допускаемой погрешности  $\pm(0,5+P^2)$ .

5.1.6 Аспирационное устройство для отбора проб воздуха типа АЦ-2С (номер в госреестре 516617-14) (или аналогичное) с пределы основной допускаемой погрешности не более  $\pm 5$  %.

5.1.7 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,12$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,20$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,80$  см<sup>3</sup>, соответственно, по ГОСТ 1770.

5.1.8 Пипетки мерные с одной отметкой 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10 пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,015$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,02$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,03$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,04$  см<sup>3</sup> по ГОСТ 29169.

5.1.9 Пипетки градуированные 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,01$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,02$  см<sup>3</sup>,  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup>, соответственно, по ГОСТ 29227-91.

5.1.10 Метеометр типа МЭС-200А (номер в госреестре 17976-98), диапазон измерений от 80 до 110 кПа, с пределами допускаемой погрешности  $\pm 0,3$  кПа при температуре от 0 до 60 °С и

<sup>1</sup> Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство. ЕВРАХИМ/СИТАК, 2-ое издание, С-Пб, 2002.

<sup>2</sup> P – единица наименьшего разряда.

±1,0 кПа при температуре от -20 до 0 °С.

5.1.11 Секундомер механический не ниже 3 класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с, пределы допускаемой погрешности ± 4,8 с.

5.1.12 Цилиндры 1-100-2, пределы допускаемой погрешности ± 1,00 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

5.1.13 Пробирки мерные П-2-10-0,2 по ГОСТ 1770.

Примечание - Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку (п.1 ст.5 102-ФЗ), с метрологическими характеристиками не выше указанных. Применяемые средства измерений должны иметь клеймо или свидетельство о поверке.

## 5.2 Вспомогательное оборудование и материалы

5.2.1 Трубки резиновые медицинские или полиэтиленовые диаметром 6 мм по ГОСТ 3399.

5.2.2 Сушильный шкаф с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до (105±10) °С типа LOIP LF по ТУ 4389-005-44330709-2009.

5.2.3 Фильтровальный патрон по приложению А.

5.2.4 Фторопластовая стружка шириной 0,5 мм и толщиной 0,1 мм.

5.2.5 Волокно фторин по ГОСТ 30102.

5.2.6 Сетка латунная диаметр проволоки 0,4 мм, размер ячейки 1 мм по ГОСТ 6613.

5.2.7 Ступка 2 по ГОСТ 9147.

5.2.8 Пестик 1 по ГОСТ 9147.

5.2.9 Пробоотборная трубка по приложению Б.

5.2.10 Ловушки по приложению В.

5.2.11 Поглотитель Зайцева по приложению Г.

5.2.12 Патрон фильтровальный с обогревом для отбора проб газа после аппаратов мокрой очистки по приложению Д.

5.2.13 Плитка электрическая бытовая по ГОСТ 14919.

Примечание - Допускается использование вспомогательного оборудования и материалов других производителей, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

## 5.3 Реактивы

5.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.3.2 Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч.

5.3.3 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

5.3.4 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, ч.д.а.

5.3.5 Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х.ч.

5.3.6 Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

5.3.7 Ртуть двуйодистая по ТУ 6-09-02-374-85, ч.д.а

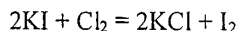
5.3.8 Йод, стандарт-титр (фиксанал), 0,1 Н по ТУ 6-09-2540-87.

Примечание - Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

## 6 Метод измерений

Метод измерения основан на проведении следующих операций:

- отбор пробы газа через фильтровальный патрон (для отделения взвешенных частиц от газа) с использованием поглотителей Зайцева, заполненных раствором йодида калия с крахмалом, при этом, йодид калия окисляется хлором до свободного йода в эквивалентном количестве, который определяется по йодкрахмальной реакции:



При отборе пробы определяются параметры отобранной пробы, регистрируется объемный расход газа;

- раздельное (по поглотителям) или общее (в зависимости от ожидаемого диапазона

измерений) определение массы йода, которая эквивалентна массе поглощенного хлора (далее массе хлора), фотометрическим методом, с использованием градуировочной характеристики, установленной по градуировочным растворам, приготовленным с использованием стандарт-титра йода;

- вычисление отобранного объема пробы и приведение его к нормальным условиям;
- вычисление массовой концентрации хлора в анализируемом объекте, как отношение массы хлора в пробе, к объему пробы, приведенному к нормальным условиям (результат измерений).

## **7 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

7.1 При подготовке и выполнении измерений необходимо соблюдать требования охраны труда для операторов при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.018, правила пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, предусмотренные инструкциями, утвержденными в установленном порядке.

7.2 К работе по обслуживанию и эксплуатации приборов допускаются лица, ознакомленные с общими требованиями охраны труда по ГОСТ 12.1.019 и имеющие допуск по электробезопасности не ниже 2 квалификационной группы.

7.3 Помещение подготовки проб к измерению должно иметь постоянно действующую приточно-вытяжную вентиляцию с не менее чем трехкратным воздухообменом в час.

## **8 Требования к квалификации оператора**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее химическое образование, прошедшие инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки.

## **9 Требования к условиям выполнения измерений**

9.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлора в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия работы:

- 9.1.1 Температура окружающей среды ( $20 \pm 5$ ) °С.
- 9.1.2 Относительная влажность воздуха – не более 80 % при температуре 25 °С.
- 9.1.3 Напряжение питания ( $220 \pm 22$ ) В.
- 9.1.4 Частота переменного тока ( $50 \pm 1$ ) Гц.
- 9.1.5 Атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.)

9.2 Параметры газовой смеси в газоходе

- 9.2.1 Температура газопылевой смеси не выше 150 °С
- 9.2.2 Влажность газопылевой смеси от 20 % до 100 % при температуре 25 °С.
- 9.2.3. Разряжение (давление) газа в газоходе от -10 кПа до 10 кПа.

9.3 Условия и параметры при отборе проб

- 9.3.1 Отбор производится при температуре окружающей среды от -10 °С до 40 °С
- 9.3.2 Объемный расход  $0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .
- 9.3.3 Продолжительность отбора проб в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02-78.

## **10 Порядок подготовки к выполнению измерений**

### **10.1 Подготовка стеклянной посуды**

Стеклянную посуду заливают на 1 час хромовой смесью. Затем промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой. Операция считается выполненной, если на стенках

посуды не образуются отдельные капли и вода оставляет равномерную тончайшую пленку. Посуду сушат в сушильном шкафу при температуре  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

## 10.2 Приготовление растворов

### 10.2.1. Исходный раствор йода с молярной концентрацией $0,01 \text{ моль/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  раствора йода с молярной концентрацией йода  $C(1/2\text{I}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ , приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) и доводят дистиллированной водой, до метки.

Готовят перед использованием.

### 10.2.2 Рабочий раствор йода с массовой концентрацией йода $0,0178 \text{ мг/см}^3$

$0,7 \text{ см}^3$  раствора йода с молярной концентрацией  $C(1/2\text{I}_2) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$  помещают в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$  и доводят раствором йодида калия, приготовленным по 10.2.3 до метки.

$1,0 \text{ см}^3$  рабочего раствора йода соответствует  $5 \text{ мкг}$  хлора.

Срок хранения восемь часов.

### 10.2.3 Калия йодид, раствор с массовой концентрацией $25 \text{ г/дм}^3$

$2,5 \text{ г}$  йодида калия помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Срок хранения четырнадцать дней.

### 10.2.4 Раствор крахмала

$2 \text{ г}$  крахмала помещают в стакан вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , добавляют  $10 \text{ мг}$  йодида ртути (II) и  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Получившуюся смесь растирают и медленно вливают в  $1 \text{ дм}^3$  кипящей воды. Кипячение продолжают до просветления раствора. Добавка йодида ртути (II) в качестве консервирующего средства желательна, но не обязательна. По охлаждении раствор переливают в бутылку с пришлифованной пробкой.

Раствор хранят до помутнения.

### 10.2.5 Поглотительный раствор

$100 \text{ см}^3$  раствора йода калия, приготовленный по 10.2.3 помещают в стакан вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , добавляют  $50 \text{ см}^3$  раствора крахмала, приготовленного по п.10.2.4 и кипятят 3 минуты. По охлаждении раствор разбавляют дистиллированной водой до  $500 \text{ см}^3$  и перемешивают.

Раствор хранят в бутылки с пришлифованной пробкой. Срок хранения не более семи дней.

## 10.3 Построение градуировочной характеристики

10.3.1 Подготовку спектрофотометра к работе осуществляют согласно руководству по эксплуатации и/или паспорту.

10.3.2 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость массы хлора в  $5 \text{ см}^3$  раствора от значения оптической плотности раствора, устанавливают по пяти сериям градуировочных растворов.

10.3.3 Градуировочные растворы готовят в мерных пробирках вместимостью  $5 \text{ см}^3$  согласно таблице 2.

Таблица 2 – Приготовление градуировочных растворов

Наименование раствора	Номер градуировочного раствора в серии, i						
	0	1	2	3	4	5	6
Объём рабочего раствора йода, см <sup>3</sup>	0,0	0,20	0,40	0,80	1,0	1,2	1,6
Объём раствора йодида калия, см <sup>3</sup>	2,5	2,3	2,1	1,7	1,5	1,3	0,9
Объём поглотительного раствора, см <sup>3</sup>	по 2,5						
Соответствует массе хлора в 5 см <sup>3</sup> раствора, мкг	0,0	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0

Измерение оптической плотности проводят через 15 минут после смешивания реактивов в кювете с расстояниями между рабочими гранями 10 мм при длине волны от 575 до 590 нм относительно нулевого раствора.

Растворы устойчивы в течение суток.

10.3.4 Измеряют оптическую плотность i-го градуировочного раствора по пяти сериям. Находят среднее арифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора.

Результаты измерений оптической плотности каждого раствора признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{D_i^{\max} - D_i^{\min}}{\bar{D}_i} \cdot 100 \leq d_D, \quad (1)$$

где  $D_i^{\max}$  и  $D_i^{\min}$  – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, максимальное и минимальное значения из пяти растворов;

$\bar{D}_i$  – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, среднее арифметическое значение по пяти сериям;

$d_D$  – норматив для проверки приемлемости значений оптической плотности, при  $P=0,95$ , %;

$d_D=20$  % – для первого градуировочного раствора;

$d_D=15$  % - для остальных градуировочных растворов.

При невыполнении условия (1) соответствующие градуировочные растворы в пяти сериях готовят заново и проверяют выполнение условия (1).

10.3.5 Устанавливают градуировочную характеристику, которая описывается линейным уравнением:

$$m = A + B \cdot D, \quad (2)$$

где  $m$  – масса хлора в 5 см<sup>3</sup> анализируемом растворе, мкг;

$D$  – оптическая плотность анализируемого раствора;

$A$  и  $B$  – коэффициенты.<sup>3</sup>

10.3.6 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверяют отклонение среднего арифметического значения оптической плотности i-го градуировочного раствора по пяти сериям от соответствующего значения оптической плотности градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

<sup>3</sup> Обработка полученных результатов производится на ПК с использованием программного обеспечения прибора или с помощью программных приложений позволяющих автоматически получать требуемое уравнение, например Microsoft Office Excel и др.



$$\frac{|\overline{D}_i - D_i^{\text{ex}}|}{D_i^{\text{ex}}} \leq d_{\text{ex}}, \quad (3)$$

где  $\overline{D}_i$  – оптическая плотность  $i$ -го градуировочного раствора, среднее арифметическое значение по пяти сериям;

$D_i^{\text{ex}}$  – оптическая плотность  $i$ -го градуировочного раствора, соответствующая  $i$ -ому градуировочному раствору по градуировочной характеристике;<sup>4</sup>

$d_{\text{ex}}$  – норматив для проверки приемлемости ГХ, %,

$d_{\text{ex}} = 13 \%$

При невыполнении условия (3) соответствующие градуировочные растворы в пяти сериях готовят заново и заново выполняют измерение оптической плотности растворов, проверяя выполнение условия (1). Градуировочную характеристику устанавливают заново.

#### 10.4 Подготовка к отбору проб

##### 10.4.1 Подготовка фильтровального патрона

При отборе проб сухих газов методом внутренней фильтрации при температуре до 50 °С возможно использование фильтровального патрона, изготовленного из полиэтилена, а при температуре газа от 50 °С до 150 °С используются фильтровальные патроны, изготовленные из фторопласта.

При отборе проб газа после аппаратов мокрой очистки используют фильтровальный патрон с обогревом (приложение Д), состоящий из фторопластовой трубки с набивкой из фторопластовой стружки и электрообогревателя, автоматически поддерживающего температуру внутри патрона 100 °С во время пропускания газа через патрон.

Фильтровальный патрон набивают фторопластовой стружкой таким образом, чтобы при пропускании воздуха с объёмным расходом от 0,2 до 0,27 дм<sup>3</sup>/с (от 12,0 до 16 дм<sup>3</sup>/мин), сопротивление патрона составляло от 10,6 до 13,3 кПа (от 80 до 100 мм рт.ст.). После фторопластовой стружки вкладывают фторин, далее вкладывается металлическая сеточка (для предотвращения механических потерь).

##### 10.4.2 Подготовка места отбора

Выбирают прямолинейный (при отборе проб влажных газов - лучше вертикальный) участок газохода, удалённый от вентилятора и регулирующих устройств. На выбранном месте приваривают штуцера, изготовленные из стальных труб диаметром 40 мм и длиной от 40 до 50 мм. На расстоянии от 30 до 70 мм выше штуцера приваривают прутки диаметром от 8 до 10 мм и длиной около 1 м для крепления оборудования. Штуцера привариваются по двум взаимно перпендикулярным осям. К месту отбора должен быть подведен побудитель расхода (вакуумная линия, сжатый воздух с эжектором, вакуумный насос) или розетки с напряжением 220 В, электроосвещение. При наличии постоянного места отбора проб оно должно быть оборудовано будкой или навесом. При отборе проб в зимнее время будка должна быть обогреваемой.

##### 10.4.3 Подготовка гирлянды

Гирлянда состоит из трех поглотителей Зайцева и ловушки. В сухие поглотители помещают поглотительный раствор объемом 5,0 см<sup>3</sup>. На поглотителях ставят метки, соответствующие

<sup>4</sup> Значение оптической плотности градуировочной характеристики рассчитывают по формуле:

$$D_i^{\text{ex}} = \frac{m_i - A}{B}, \quad (4.1)$$

где А, В – коэффициенты линейного уравнения;

$m_i$  – масса хлора в 5 см<sup>3</sup>  $i$ -ом градуировочном растворе, мкг.

уровню помещённого в них раствора. Поглотители и ловушку соединяют встык резиновыми трубками. Открытые концы первого поглотителя и ловушки закрывают заглушками.

### 10.5 Подготовка индикаторного силикагеля

Перед каждым отбором пробы в герметичный сосуд засыпают сухой индикаторный силикагель, окрашенный в синий цвет. Насыщенный порами воды силикагель окрашивается в розовый цвет. После отбора насыщенный силикагель регенерируют нагреванием при температуре не выше 150 °С.

## 11 Отбор проб

### 11.1 Отбор проб сухих газов

Собирают схему пробоотбора в соответствии с приложением Е. Для этого фильтровальный патрон соединяют с пробоотборной трубкой, к которой подсоединяют гирлянду, подготовленную по 10.4.3. Далее подсоединяют кран, вакуумметр, сосуд с силикагелем и пробоотборное устройство. Проверяют герметичность собранной схемы. Для этого до ввода патрона с пробоотборной трубкой в газодод устанавливают расход газа 0,5 дм<sup>3</sup>/мин и закрывают носик патрона. При соблюдении герметичности поплавков на ротаметре аспиратора должен опуститься до нуля. Если этого не происходит, то ищут причину негерметичности и устраняют ее.

После этого вводят пробоотборную трубку с патроном в газодод таким образом, чтобы носик патрона был направлен по ходу газового потока (в этом случае в патрон попадает меньше пыли).

При открытом кране перед вакууметром с помощью второго крана на ротаметре аспиратора выставляют объемный расход 0,5 дм<sup>3</sup>/мин.

В связи с тем, что сопротивление фильтровального патрона по мере забивания его пылью растёт, краном, установленным перед вакууметром, в начале отбора создают дополнительное сопротивление 13,3 кПа (100 мм рт.ст.), уменьшением которого в процессе отбора компенсируют рост сопротивления системы. Регулируя положения кранов, поддерживают постоянными объемный расход и показания вакуумметра.

Продолжительность отбора пробы 20 минут.

Во время отбора фиксируют атмосферное давление, температуру газа в газододе, температуру газа у ротаметра, разрежение (давление) в системе, объемный расход и продолжительность отбора.

После окончания отбора отключают аспиратор, отсоединяют гирлянду, закрывают открытые концы первого поглотителя и ловушки заглушками (для предотвращения попадания хлора из наружного воздуха) и передают пробу в лабораторию на анализ.

Срок хранения отобранной пробы не более 24 часов.

### 11.2 Отбор проб влажных газов

Собирают схему пробоотбора, используя обогреваемый патрон для отбора влажных газов, проверяют схему на герметичность, включают обогрев, помещают обогреваемый патрон в газодод, кранами устанавливают объемный расход газа в пределах от 0,5 дм<sup>3</sup>/мин и разрежение до 13,3 кПа (100 мм рт.ст.). Все последующие операции проводят согласно 11.1.

Продолжительность отбора 20 минут.

## 12 Порядок выполнения измерений

12.1 Приготовление растворов для градуировки прибора, по п. 10.2.

12.2 Построение градуировочной характеристики, по п. 10.3.

12.3 Отбор проб по п. 11.

12.4 Определение массы хлора в пробе газа в диапазоне измерений от 0,2 до 0,8 мг/м<sup>3</sup> выполняют по п. 12.4.1.

12.4.1 Содержимое поглотителей анализируют отдельно. В лаборатории содержимое поглотителей доводят до метки. Содержимое каждого поглотителя тщательно перемешивают, переносят в кювету с расстоянием между рабочими гранями 10 мм и фотометрируют при той же длине волны при которой устанавливали градуировочную характеристику.

12.5 Определение массы хлора в пробе газа в диапазоне измерений св. 0,8 до 25 мг/м<sup>3</sup> выполняют по п. 12.5.1

12.5.1 Пользуясь поглотительным раствором содержимое поглотителей количественно переносят в мерную колбу соответствующей вместимости:

50 см<sup>3</sup> - при ожидаемой массовой концентрации хлора св. 0,8 до 8,0 мг/м<sup>3</sup>;

100 см<sup>3</sup> - при ожидаемой массовой концентрации хлора св. 8,0 до 15 мг/м<sup>3</sup>.

200 см<sup>3</sup> - при ожидаемой массовой концентрации хлора св. 15 до 25 мг/м<sup>3</sup>.

Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки, тщательно перемешивают и через 15 минут производят измерение оптической плотности, согласно п. 10.3.3.

12.6 Обработка результатов измерений, по п. 13.

### 13 Вычисление и обработка результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию хлора ( $C_{Cl_2}$ , мг/м<sup>3</sup>) в пробе промышленных выбросов вычисляют по формуле:

$$C_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{V_0}, \quad (4)$$

где  $m_{Cl_2}$  - масса хлора в отобранной пробе, вычисленная по формуле (5) или (6), мкг;

$V_0$  - объём отобранной пробы газа, приведенный к нормальным условиям, вычисленный по формуле (7), дм<sup>3</sup>.

13.2 Массу хлора ( $m_{Cl_2}$ , мкг) в диапазоне измерений массовой концентрации хлора от 0,2 до 0,8 мг/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$m_{Cl_2} = m_1 + m_2 + m_3, \quad (5)$$

где  $m_1, m_2, m_3$  - масса хлора в 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора первого, второго и третьего поглотителя, вычисленная по формуле (2), мкг;

13.3 Массу хлора в диапазоне измерений массовой концентрации хлора св. 0,8 до 25 мг/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$m_{Cl_2} = \frac{m \cdot V_k}{5} \quad (6)$$

где  $m$  - масса хлора, соответствующая массе хлора в 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, рассчитанная по формуле (2), мкг;

$V_k$  - объём мерной колбы, в которую переведён поглотительный раствор из поглотителей, см<sup>3</sup>;

5 - соответствует значению объёма градуировочного раствора, см<sup>3</sup>.

13.4 Объём отобранной пробы воздуха ( $V_0$ , дм<sup>3</sup>), приведённый к нормальным условиям ( $T_0=273$  К,  $P_0=760$  мм рт.ст., сухой газ), рассчитывают по формуле:

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{T_0 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{P_0 \cdot (273 + t_p)}, \quad (7)$$

где  $Q_p$  - объёмный расход воздуха, выставленный на ротаметре, при отборе пробы, дм<sup>3</sup>/мин;

$\tau$  - продолжительность отбора, мин;

$t_p$  - температура газа у ротаметра, °С;

$P$  - атмосферное давление, кПа;

$\Delta P_p$  - разрежение у ротаметра, кПа.

#### 14 Оформление результатов измерений

Полученное значение массовой концентрации хлора округляют до разряда, который получается при вычислении значения абсолютной расширенной неопределенности измерений (абсолютной суммарной погрешности измерений) следующим образом:

- если значащая цифра значения абсолютной расширенной неопределенности измерений начинается с 1 или 2, то при округлении вычисленного значения неопределенности, оставляют две значащие цифры,

- если с 3 и выше, оставляют одну значащую цифру.

Результат измерений массовой концентрации хлора в пробе анализируемого объекта в полном формате записывают как:

$$(C \pm 0,01 \times U^0 \times C) \text{ мг/м}^3 \text{ или } C \text{ мг/м}^3, U^0 = 25 \% \text{ (при } k=2) \\ \text{допускается запись: } C \text{ мг/м}^3, \delta = \pm 25 \% \text{ (при } P = 0,95) \quad (8)$$

где  $C$  – массовая концентрация хлора, вычисленная по формуле (4), мг/м<sup>3</sup>;

$U^0$  – относительная расширенная неопределенность измерений, %, указана в таблице 1.

*Примеры записи:*

*(0,75±0,19); (8,6 ± 2,2); (24 ± 6) мг/м<sup>3</sup>*

*допускается запись: 0,75 мг/м<sup>3</sup>, U<sup>0</sup> = 25 % или 0,75 мг/м<sup>3</sup>, δ = ± 25 %*

#### 15 Контроль качества результатов измерений

##### 15.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а также при смене реактивов. В качестве контрольных растворов используют градуировочные растворы № 2 и № 6, приготовленные в пяти сериях. Оптическую плотность каждого контрольного раствора измеряют в соответствии с п. 10.3.3, проверяя выполнение условия (1).

Градуировочную характеристику признают стабильной, если для каждого контрольного раствора выполняется условие:

$$\frac{|m_{k_i} - m_{k_i}^*|}{m_{k_i}^*} \cdot 100 \leq K_{cm} \quad (9)$$

где  $m_{k_i}^*$  – масса хлора в 5 см<sup>3</sup> контрольного раствора, приписанное значение, мкг;

$m_{k_i}$  – масса хлора в 5 см<sup>3</sup> контрольного раствора, измеренное значение, мкг;

$K_{cm}$  – норматив контроля, при  $P = 0,95$

$K_{cm} = 15 \%$ .

##### 15.2 Контроль сходимости результатов измерений

Контроль сходимости результатов измерений проводится при освоении методики, и по решению руководителя лаборатории.

Образцами для контроля являются две пробы газа, отбираемые параллельно (одновременно) с использованием двух пробоотборных точек (штуцеров), расположенных на одном сечении газохода. Отбор проб осуществляется с использованием двух наборов оборудования и анализируемые с точной прописью методики. Получают два результата измерения ( $C_1$  и  $C_2$ ).

Результаты контроля признаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{(C_1 - C_2) \cdot 2}{C_1 + C_2} \cdot 100 \leq K_{cx}, \quad (10)$$

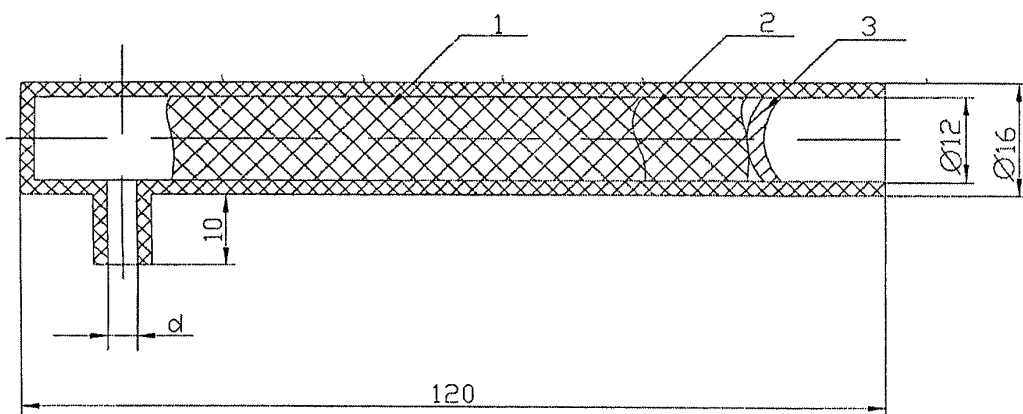
где  $C_1$  и  $C_2$  – результаты измерений одновременно отобранных проб газа, мг/м<sup>3</sup>;

$K_{cx}$  – норматив контроля, %, при  $P = 0,95$ .

$K_{cx} = 20$  %.

Приложение А  
«справочное»

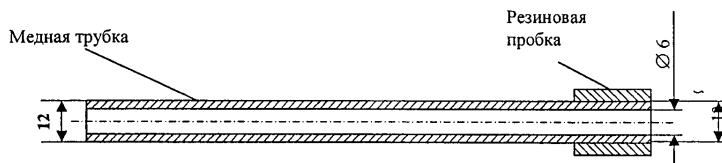
Эскиз фильтровального патрона



- 1 - фторопластовая стружка;
- 2 - фториновое волокно;
- 3 - латунная сетка;
- $d$  - внутренний диаметр носика от 4 до 6 мм.

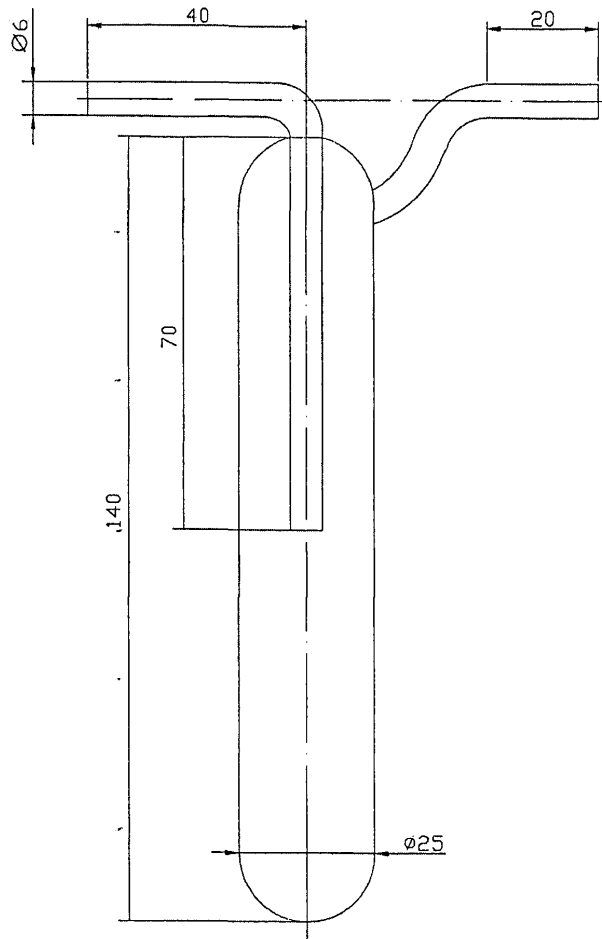
Приложение Б  
«справочное»

Эскиз пробоотборной трубки



Приложение В  
«справочное»

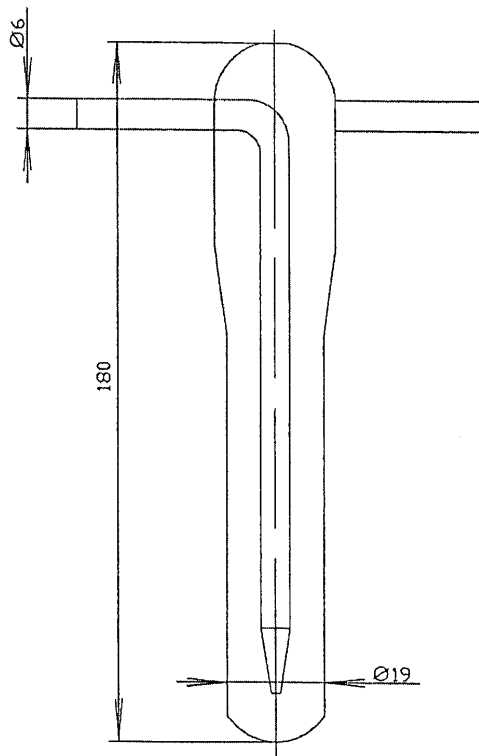
Эскиз ловушки





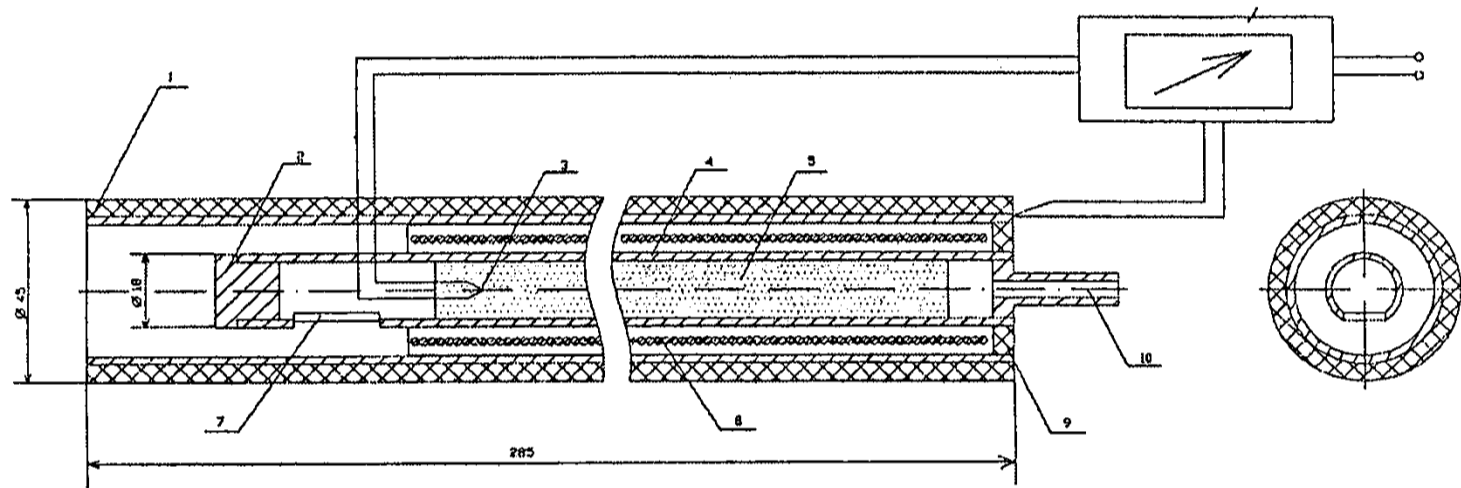
Приложение Г  
«справочное»

Эскиз поглотителя Зайцева



Приложение Д  
«справочное»

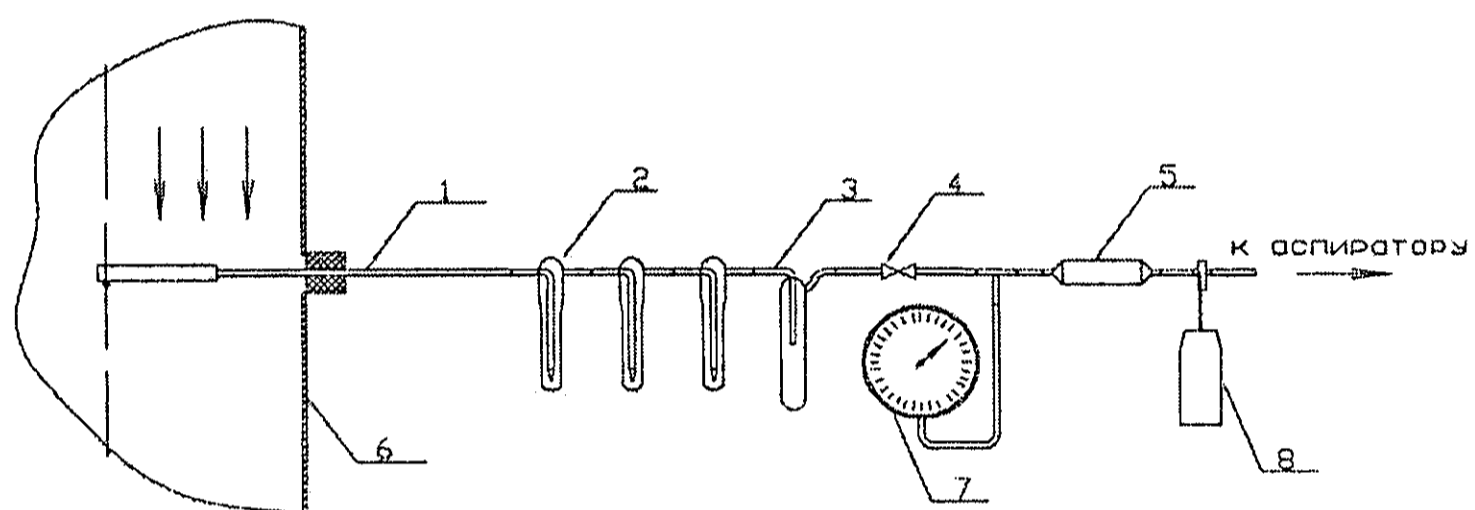
Эскиз фильтровального патрона



- 1 – кожух;
- 2 – пробка;
- 3 – термопара;
- 4 – фторопластовая трубка;
- 5 – фторопластовая стружка;
- 6 – модуль контроля температуры;
- 7 – входное отверстие;
- 8 - резистор;
- 9 – уплотнитель;
- 10 – штуцер выхода газа.

Приложение Е  
«справочное»

Схема отбора проб



- 1 - газозаборная трубка с фильтровальным патроном;
- 2 - поглотитель;
- 3 - ловушка;
- 4 - кран;
- 5 - сосуд с силикагелем;
- 6 - газоход;
- 7 - вакуумметр;
- 8 - термометр.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE  
UNITARY ENTERPRISE  
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE  
FOR METROLOGY"  
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
"ВНИИМ  
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА"

001084

19, Moskovsky pr.,  
St. Petersburg,  
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14  
Phone: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vniim.ru  
http://www.vniim.ru

190005, Россия,  
г. Санкт-Петербург  
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14  
Телефон: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vniim.ru  
http://www.vniim.ru

## СВИДЕТЕЛЬСТВО CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

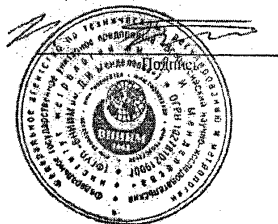
№ 823/242- (RA.RU.310494)-2016

Методика измерений массовой концентрации хлора в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом, разработанная ООО «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ» (660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д. 37, строение 1) и регламентированная в документе МИ ПрВ - 2016/5 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации хлора в газах организованных ИЗА (фотометрический метод)» (г. Санкт-Петербург, г. Красноярск, 2016 г., 19 стр., взамен МВИ № ПрВ 2000/8), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга России № 4091 от 15.12.2015 г., и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

Директор



К.В. Гоголинский

«23» декабря 2016

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон измерений массовой концентрации хлора, $C$ , мг/м <sup>3</sup>	Относительная расширенная неопределенность измерений*, $U^0$ , % при $k=2$
Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу	от 0,20 до 25	25

Примечания:

- 1) Результат измерений ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) формируется на основе анализа одной отобранной пробы.
- 2) \* - соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ( $\pm \delta$ , %), при  $P = 0,95$ .
- 3) Массовая концентрация хлора приведена к нормальным условиям:  $T_0=273$  К,  $P_0=760$  мм рт.ст. и сухой газ.
- 4) Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на 6 листах.

## Нормативы

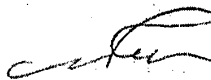
Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости выходных сигналов спектрофотометра при градуировке и контроле	10.3.4 15.1	Размах значений оптической плотности градуировочного раствора (ГР) в пяти сериях, отнесенный к среднему арифметическому	( $P = 0,95$ ) $d_D = 20\%$ - для ГР №1 $d_D = 15\%$ - для остальных ГР
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	10.3.6	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности ГР от соответствующего значения по ГХ	$d_{ср} = 13\%$
Контроль стабильности градуировочной характеристики	15.1	Модуль относительного отклонения результата измерений массы йода, эквивалентной массе хлора в контрольном растворе от массы йода, эквивалентной массе хлора, приписанной этому раствору	( $P = 0,95$ ) $K_{ср} = 15\%$
Контроль сходимости результатов двух параллельных измерений массовой концентрации хлора	15.2	Модуль разности результатов двух параллельных измерений, отнесенный к среднему арифметическому	( $P = 0,95$ ) $K_{сх} = 20\%$


Методика соответствует обязательным метрологическим требованиям к измерениям, установленным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

Результаты измерений по настоящей методике прослеживаются к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ-154-2011).

Руководитель НИО государственных эталонов  
в области физико-химических измерений

 Л.А. Конопелько

Руководитель лаборатории исследований  
физико-химических измерительных процедур

 Г.Р. Нежиховский

Ведущий инженер

 Н.Н. Звягина

### Бюджет неопределенности измерений

#### 1. Методика расчёта неопределённости измерений

Расчет расширенной неопределенности измерений массовой концентрации хлора в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом проводился в соответствии с [1] на основе модели измерений, выраженной формулой (1). По формулам (2), (3), (4) и (5) вычисляются составляющие формулы (1).

$$C_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{V_0} \cdot f \quad (1)$$

Для диапазона измерений массовой концентрации хлора от 0,2 до 0,8 мг/м<sup>3</sup>:

$$m_{Cl_2} = m_1 + m_2 + m_3 \quad (2)$$

Для диапазона измерений массовой концентрации хлора св.0,8 мг/м<sup>3</sup>:

$$m_{Cl_2} = \frac{m \cdot V_x}{5} \quad (3)$$

Градуировочная характеристика:

$$m = A + B \cdot D \quad (4)$$

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{T_0 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{P_0 \cdot (273 + t_p)} \quad (5)$$

где  $C_{Cl_2}$  - массовая концентрация хлора в пробе промышленных выбросов, мг/м<sup>3</sup>;  $m_{Cl_2}$  - масса хлора в отобранной пробе газа, мкг;  $V_0$  - объём отобранной пробы газа, приведённый к нормальным условиям, дм<sup>3</sup>;  $f$  - коэффициент, учитывающий возможный проскок при отборе пробы (при расчете массовой концентрации хлора  $f = 1$ );  $m_{1(2,3)}$  - масса хлора в 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора первого, второго и третьего поглотителя, найденная по градуировочной характеристике с помощью градуировочных коэффициентов (А, В), в соответствии с показаниями прибора (D - оптическая плотность раствора), мкг;  $m$  - масса хлора, соответствующая массе хлора в 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, мкг;  $V_x$  - объём анализируемого раствора, см<sup>3</sup>; 5 - соответствует значению объема градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;  $Q_p$  - объёмный расход воздуха, выставленный на ротаметре, при отборе пробы, дм<sup>3</sup>/мин;  $\tau$  - продолжительность отбора, мин;  $t_p$  - температура газа у ротаметра, °С;  $P$  - атмосферное давление, кПа;  $\Delta P_p$  - разрежение у ротаметра, кПа;

Суммарную относительную стандартную неопределенность ( $u_c^0$  в %) вычислялась по формуле (6).

$$u_c^0 = \sqrt{(u_{m_{Cl_2}}^0)^2 + (u_{V_0}^0)^2 + (u_f^0)^2 + (\sigma_c)^2} \quad (6)$$

где  $u_{m_{Cl_2}}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) массы хлора в отобранной пробе газа, рассчитывается по формуле (7) или (9), %;

$u_{V_0}^0$  - относительная стандартная неопределенность объема отобранного газа, приведенного к нормальным условиям (оценка по типу В), рассчитывается по формуле (15), %;

$u_j^0$  - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего возможный проскок при отборе пробы, соответствует  $5/\sqrt{3} = 2,9$  (в %) – экспертная оценка;

$\sigma_c$  - относительное стандартное отклонение результатов измерений (оценка по типу А), рассчитывается по формуле (20), %.

## 2. Расшифровка вкладов в $u_c^0$

### 2.1 Вклад $u_{m_{Cl_2}}^0$

А) Для диапазона измерений от 0,2 до 0,8 мг/м<sup>3</sup>:

$$u_{m_{Cl_2}}^0 = \sqrt{\frac{u_{m_1}^2 + u_{m_2}^2 + u_{m_3}^2}{(m_1 + m_2 + m_3)^2} \cdot 10^4 + 3 \cdot (u_{V_{н.р.}}^0)^2} \quad (7)$$

где  $u_{m_{1(2,3)}}^0$  - абсолютная стандартная неопределенность (оценка по типу В) массы йода, эквивалентной массе хлора в 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, рассчитывается по формуле (8), мкг.

$u_{V_{н.р.}}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема поглотительного раствора в каждом поглотителе, рассчитывается по формуле (13), %.

$$u_{m_j} = \frac{u_{m_j}^0 \cdot m_j}{100} \quad (8)$$

Расчет проводился исходя из:  $m_1 = 5$  мкг,  $m_2 = 2$  мкг  $m_3 = 1$  мкг.

Б) Для диапазона измерений св.0,8 мг/м<sup>3</sup>:

$$u_{m_{Cl_2}}^0 = \sqrt{(u_m^0)^2 + (u_{V_r}^0)^2} \quad (9)$$

где  $u_m^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) массы хлора, соответствующая массе хлора, содержащейся в 5 см<sup>3</sup> анализируемого (поглотительного) раствора, рассчитывается по формуле (10), %;

$u_{V_r}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема анализируемого раствора, рассчитывается по формуле (14), %;

#### 2.1.1 Вклад $u_{m_{Cl_2}}^0$

$$u_{m_{Cl_2}}^0 = \sqrt{(u_{гр}^0)^2 + (u_{ix}^0)^2} \quad (10)$$

где  $u_{гр}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) приготовления градуировочных растворов, рассчитывается по формуле (11), %;

$u_{ix}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) градуировочной характеристики, рассчитывается по формуле (15), %.

$$u_{гр}^0 = \sqrt{(u_{ст. типр}^0)^2 + (u_{исх. р-р}^0)^2 + (u_{раб. р-р}^0)^2 + (u_{доз. реактивов}^0)^2} \quad (11)$$

Если расшифровать формулу (11), то получится следующее:

$$u_{гр}^0 = \sqrt{(u_{ст. типр}^0)^2 + (u_{V_{н1}}^0)^2 + (u_{V_{к1}}^0)^2 + (u_{V_{н2}}^0)^2 + (u_{V_{к2}}^0)^2 + (u_{V_{раб(д.р.р.)}}^0)^2 + (u_{V_{раб(д.к1)}}^0)^2 + (u_{V_{раб(д.р.1)}}^0)^2} \quad (11.1)$$

**Приложение к свидетельству об аттестации  
№ 823/242-( RA.RU.310494)-2016 на 6 листах, лист 3**

где  $u_{ст.титр}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) стандарт-титра йода с молярной концентрацией  $C(I/2 \cdot I_2) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, рассчитывается по формуле (12), %;

$u_{исх.р-р}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) исходного раствора йода (0,01 моль/дм<sup>3</sup>), расшифровка ниже, %;

$u_{раб.р-р}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) рабочего раствора йода, расшифровка ниже, %;

$u_{доз.реактивов}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) дозирования растворов реактивов для приготовления градуировочных растворов, расшифровка ниже, %;

$u_{V_1}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора йода, отобранного пипеткой 1, для приготовления 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора йода, рассчитывается по формуле (13), %;

$u_{V_2}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема колбы 1, используемой для приготовления 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора йода, рассчитывается по формуле (14), %;

$u_{V_3}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора йода, отобранного пипеткой 2, для приготовления рабочего раствора йода, рассчитывается по формуле (13), %;

$u_{V_4}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема колбы 2, используемой для приготовления рабочего раствора йода, рассчитывается по формуле (14), %;

$u_{V_{3(д.раб.р.)}}^0, u_{V_{n4(д.КГ)}}^0, u_{V_{n5(д.п.р.)}}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объемов растворов (рабочего, йодида калия и поглотительного), отобранных пипетками 3,4 и 5, для приготовления градуировочного раствора № 1, рассчитывается по формуле (13), %;

$u_{ст.титр}^0 = \frac{\delta_{ст.титр}}{\sqrt{3}}$  (12)

Расчет проводился исходя из того, что:  $\delta_{ст.титр} = \pm 1$  %

$u_{V_{n1}}^0 = \frac{\Delta_{n1} \cdot 100}{V_{n1} \cdot \sqrt{3}}$  (13)

Расчет проводился исходя из:  $\Delta_{n1} = \pm 0,04$  см<sup>3</sup>,  $V_{n1} = 10$  см<sup>3</sup>;  $\Delta_{n2} = \pm 0,01$  см<sup>3</sup>,  $V_{n2} = 0,7$  см<sup>3</sup>;

$\Delta_{n3} = \pm 0,01$  см<sup>3</sup>,  $V_{n3(д.раб.р.)} = 0,2$  см<sup>3</sup> (худший вариант);  $\Delta_{n4} = \pm 0,02$  см<sup>3</sup>,  $V_{n4(д.КГ)} = 2,3$  см<sup>3</sup> (худший вариант);  $\Delta_{n5} = \pm 0,05$  см<sup>3</sup>,  $V_{n5(д.п.р.)} = 2,5$  см<sup>3</sup>;  $\Delta_n = \pm 0,05$  см<sup>3</sup>,  $V_{н.р} = 5,0$  см<sup>3</sup>.

$\Delta_n$  - согласно ГОСТ 29227

$u_{V_{КГ}}^0 = \frac{\Delta_{КГ} \cdot 100}{V_{КГ} \cdot \sqrt{6}}$  (14)

Расчет проводился исходя из:  $\Delta_{К1} = \pm 0,20$  см<sup>3</sup>,  $V_{К1} = 100$  см<sup>3</sup>;  $\Delta_{К2} = \pm 0,12$  см<sup>3</sup>,  $V_{К2} = 50$  см<sup>3</sup>;

$\Delta_{К}$  - согласно ГОСТ 1770

$u_{ГХ}^0 = \frac{K_{ст}}{2}$  (15)

Расчет проводился исходя из того, что:  $K_{ст} = 15$  %, указано в табл.2 свидетельства.



**Результаты вычислений:**

$u_{гр}^0 = 3,7 \%$  (включает в себя:  $u_{ст.матр}^0 = 0,6 \%$ ;  $u_{вес.р-р}^0 = 0,2 \%$ ;  $u_{пов.р-р}^0 = 0,8 \%$ ;  $u_{доз.реактивов}^0 = 3,6 \%$ );  $u_{ГХ}^0 = 7,5 \%$ ;  $u_{V_{н.р.}}^0 = 0,6 \%$

**2.2 Вклад  $u_{V_0}^0$**

$$u_{V_0}^0 = \sqrt{(u_{Q_p}^0)^2 + (u_{\tau}^0)^2 + (u_{(P \pm \Delta P)}^0)^2 + (u_{(273+t_p)}^0)^2} \quad (16)$$

где  $u_{Q_p}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объемного расхода, устанавливаемого на ротаметре, рассчитывается по формуле (17), %;

$u_{\tau}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) времени отбора пробы, рассчитывается по формуле (18), %;

$u_{(P \pm \Delta P)}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) разряжения (давления) газа у ротаметра, рассчитывается по формуле (19), %;

$u_{(273+t_p)}^0$  - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) температуры газа у ротаметра, рассчитывается по формуле (20), %.

**2.2.1 Вклад  $u_{Q_p}^0$**

$$u_{Q_p}^0 = \frac{\Delta_p \cdot 100}{Q_p \cdot \sqrt{3}} \quad (17)$$

Расчет проводился исходя из того, что:  $\Delta_p = \pm 0,05 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ,  $Q_p = 0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

**2.2.2 Вклад  $u_{\tau}^0$**

$$u_{\tau}^0 = \frac{\Delta_c / \sqrt{3}}{\tau} \cdot 100 \quad (18)$$

Расчет проводился исходя из того, что:  $\Delta_c = \pm 4,8 \text{ с}$ ,  $\tau = 1200 \text{ с}$ .

**2.2.3 Вклад  $u_{(P \pm \Delta P)}^0$**

$$u_{(P \pm \Delta P)}^0 = \frac{\sqrt{2} \cdot \Delta_p / \sqrt{3}}{(P - \Delta P)} \cdot 100 \quad (19)$$

Расчет проводился исходя из того, что:  $\Delta_p = \pm 10 \text{ Па}$ ,  $(P - \Delta P) = 70000 \text{ Па}$ .

**2.2.3 Вклад  $u_{(273+t)}^0$**

$$u_{(273+t)}^0 = \frac{\Delta_t / \sqrt{3}}{(273 + t)} \cdot 100 \quad (20)$$

Расчет проводился исходя из того, что:  $\Delta_t = \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $(273 + t) = 273 \text{ }^\circ\text{C}$

### 2.3 Вклад $\sigma_c^0$

$$\sigma_c^0 = \frac{K_{cx}}{2,8} \quad (21)$$

Расчет проводился исходя из:  $K_{cx} = 20\%$  - значение указано в п.15.2 методики и в табл. 2 настоящего свидетельства.

### 2. Оценивание относительной расширенной неопределенности

$$U^0 = k \cdot u_c^0 \quad (22)$$

где  $k$  - коэффициент охвата, принимался равным 2 (что соответствует уровню доверия  $P=0,95$ )

Результаты оценивания  $U^0$  представлены в табл. 3.

### Литература:

[1] **Валидация аналитических методик**: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Г.Р. Нежиховского. **Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях**: пер. с англ. яз. 3-го изд. под ред. Р.Л. Кадиса. **Руководства для лабораторий**. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. – 312 с., ил. ISBN 978-5-91884-075-7

[2] МИ № ПрВ - 2016/5 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации хлора в газах организованных ИЗА (фотометрический метод)» (г.Санкт-Петербург, г. Красноярск, 2016 г., 19 стр., взамен МВИ № ПрВ 2000/8)

[3] Отчет о метрологическом исследовании методики выполнения измерений массовой концентрации хлора в промышленных выбросах (фотометрического метода), АО ВАМИ, г. Санкт-Петербург, 2000 г., на 24 стр. Результаты измерений, контроля (на 5 стр.) и прослеживаемости к первичному эталону (ГЭТ-154- 2011) на 1 стр., РУСАЛ ИТЦ, г. Санкт-Петербург, 2016 г.

**Приложение к свидетельству об аттестации  
№ 823/242-( RA.RU.310494)-2016 на 6 листах, лист 6**

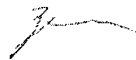
Составляющие неопределенности измерений массовой концентрации хлора

Таблица 3

Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность (вклады в $u_c^0$ ), %	
			От 0,20 до 0,8 мг/м <sup>3</sup>	Св. 0,8 до 25 мг/м <sup>3</sup>
Масса хлора в пробе газа, $u_{m_{Cl_2}}^0$	масса хлора в 5 см <sup>3</sup> поглотительного раствора, $u_{m_2}^0$	B	5,8	8,4
	объем поглотительного раствора в трех поглотителях,	B	1,0	-
	объем поглотительного раствора в мерной колбе,	B	-	0,08
Объем отобранной газовой пробы, $u_{V_0}^0$	объемный расход, $u_{Q_p}^0$	B	5,8	5,8
	время отбора, $u_r^0$	B	0,2	0,2
	разрежение у ротаметра, $u_{(P \pm \Delta P)}^0$	B	0,01	0,01
	температура у ротаметра, $u_{(273+t_p)}^0$	B	0,1	0,1
Возможный проскок при отборе проб, $u_f^0$		B	-	2,9
Стандартное отклонение результатов измерений (разброс результатов измерений), $\sigma_c$		A	7,1	7,1
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c^0$ , %			11	12,7
Относительная расширенная неопределенность ( $k=2$ ), $U^0$ , %			22	25,4
<b>Принято:</b>			25	

Ведущий инженер

Руководитель лаборатории исследований физико-химических измерительных процедур



Н.Н. Звягина



Г.Р. Нежиловский